

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-199256

| ⑤Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬公開 平成3年(1991)8月30日 |
|------------------------|--------|----------|---------------------|
| C 08 L 71/12 | LQN A | 6917-4 J | |
| C 08 K 3/22 | KA E F | 7167-4 J | |
| | KE C G | 7167-4 J | |
| C 08 L 23/04 | LCN D | 7107-4 J | |
| | LCU E | 7107-4 J | |
| 53/02 | LLV A | 7142-4 J | |
| | LLY C | 7142-4 J | |
| | LLZ B | 7142-4 J | |
| 71/12 | LQP B | 6917-4 J | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁) | | | |

⑭発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑰特 願 平1-344296

⑱出 願 平1(1989)12月27日

⑲発 明 者 藤 田 俊 徳 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社
内

⑲発 明 者 平 田 隆 彦 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社
内

⑳出 願 人 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

㉑代 理 人 弁理士 藤 本 勉

明 細 書

1. 発明の名称 難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体と、この共重合体100重量部あたり10～900重量部のポリフェニレンエーテルと、25～400重量部のエチレン系重合体と、前記のポリマ成分の合計100重量部あたり50～300重量部の水和金属酸化物を成分とすることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ポリフェニレンエーテルを成分とし電線被覆材などとして好適な高難燃性の樹脂組成物に関する。

従来の技術及び課題

ポリフェニレンエーテルは、優れた耐熱性に基づいて種々の分野での利用が期待されており、ポリアミドやポリスチレンとブレンドして耐衝撃性や難燃性、耐薬品性等を改良したものも提案され

ている。しかしながら、いずれの改良物にあっても伸びや屈曲性、耐有機溶剤性に乏しく、高度の屈曲や有機溶剤の付着で常温においてもクラックが発生する問題点があった。また難燃性についても十分に満足できるものでなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、前記の課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリフェニレンエーテルに特殊なポリマ成分と水和金属酸化物を加えることによりその目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体と、この共重合体100重量部あたり10～900重量部のポリフェニレンエーテルと、25～400重量部のエチレン系重合体と、前記のポリマ成分の合計100重量部あたり50～300重量部の水和金属酸化物を成分とすることを特徴とする難燃性樹脂組成物を提供するものである。

作用

スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重

合体を配合することにより、ポリフェニレンエーテルの優れた諸特性を活かしつつ伸び、ないし屈曲性や可撓性、耐有機溶剤性、就中耐アセトン性を向上させることができる。またエチレン系重合体を配合することにより、組成物の安定性を向上させることができ、水和金属酸化物の高配合が可能になり、低煙性で高度な難燃性を有する樹脂組成物を形成することができる。その組成物は、電子線照射などで架橋することができ、押出加工性にも優れる。

発明の構成要素の例示

本発明において用いられるポリフェニレンエーテルについては特に限定はない。一般グレード物や難燃グレード物、耐熱グレード物などの種々の市販物も用いることができる。ポリフェニレンエーテルの含有割合が多いものほど好ましく用いられる。

スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体としては、エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、ブタジエン、イソブレンの如きオレ

フィン系ゴムポリマを中間ブロックとするものが用いられる。市販品では「クレイトンG」(商品名、米国シェル化学社製)、「住友TPESB」(商品名、住友化学工業社製：スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体を水添して主鎖の二重結合を飽和させたもの)、「ラバロン」(商品名、三菱油化社製)などがあげられる。好ましいスチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体は、スチレンブロック/オレフィンブロックの重量比が10/90~50/50であり、ショアA硬度が50~80のものである。ポリフェニレンエーテルとの相溶性の点よりは同程度の粘度を有するものが好ましい。引張特性の如き機械強度の高いものを得る点よりは、分子量の高いものが好ましい。

エチレン系重合体としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリル酸共重合体、それらのスチレングラフト重合体(特開平1-131220号公報、特開平1-138214号公報)、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体とシリコン重合体

の複合体(特開昭63-72745号公報)などが用いられる。エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリル酸共重合体、ないしそれらのスチレングラフト重合体における酢酸ビニル又はメチルメタクリル酸の含有量は15~45重量%が適当であり、グラフトスチレンの含有量は10~30重量%が適当である。酢酸ビニル又はメチルメタクリル酸の含有量が過少では難燃性に乏しかったり、水和金属酸化物の添加で機械的強度が低下したりし、過多では電気特性、耐熱老化特性、機械的強度が低下する。一方、前記のグラフトスチレンの含有量が過少ではスチレン含有による難燃性の高度化における寄与効果に乏しく、過多では水和金属酸化物の添加性や機械的強度が低下する。エチレン・メチルメタクリル酸共重合体は、「アクリフト」(商品名、住友化学工業社製)などとして市販されており、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体とシリコン重合体の複合体は「JENIX」(商品名、日本合成ゴム社製)などとして市販されている。

本発明においてポリフェニレンエーテルの配合量は、スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体100重量部あたり10~900重量部が適当であり、好ましくは25~400重量部、就中30~300重量部である。その配合量が10重量部未満では、ポリフェニレンエーテルの添加効果に乏しく、照射架橋物が硬度に乏しくて電線被覆材としては不向きとなる。また配合量が900重量部を超えるとスチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体の添加効果に乏しくなる。

一方エチレン系重合体の配合量は、スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体100重量部あたり25~400重量部が適当であり、好ましくは40~250重量部である。その配合量が25重量部未満では、軟らかくて高温ガットスルー抵抗が低くなったり、組成物の安定性の向上効果に乏しく難燃性の向上化が困難になる。また配合量が400重量部を超えると伸びに乏しくなる。

本発明において用いられる水和金属酸化物としては、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム

の如き脱水性の金属酸化物があげられる。就中、水酸化マグネシウム、ないしステアリン酸、オレイン酸、マレイン酸の如き脂肪酸やそれらの金属塩などで表面処理した水酸化マグネシウムが好ましい。高純度で粒径が揃った水酸化マグネシウムは特に好ましい。

水和金属酸化物の配合量は、ポリフェニレンエーテルとスチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体とエチレン系重合体の合計100重量部あたり50~300重量部、就中100~200重量部が適当である。その配合量が50重量部未満では難燃性に乏しく、300重量部を超えると組成物の架橋体が引張強さ、伸び、耐低温脆性に乏しくなる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、電子線照射による架橋方式、過酸化物の如き架橋剤による化学架橋方式、あるいはその他の種々の架橋方式などにより架橋することができる。好ましい架橋方式は電子線照射による方式で、照射量は10~30Mrad、就中15~20Mradが適当である。得られる架橋体の熱変形に対する特性や引張強さの向上の点よりは

架橋助剤の併用が好ましい。

用いる架橋助剤は、エチレン系不飽和官能基を2個以上有するものが好ましい。その例としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、トリアリルホスフェート、ジアリルイタコネート、トリアリルアコニテート、ジアリルフマレート、ジアリルシトラコネート、オルソーシリシク酸テトラアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、N,N'-メタ-フェニレンビスマレイミド、フェニルマレイミド、トリアクリルヘキサハイドロトリアジンシアヌレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコール

ジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1,2-ポリブタジエン（分子量1000~5000）などがあげられる。就中、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテートなどが好ましく用いられる。

架橋助剤の配合量は、スチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体とポリフェニレンエーテルとエチレン系重合体の合計100重量部あたり、0.5~10重量部、就中1~5重量部が適当である。

本発明の難燃性樹脂組成物には必要に応じ例えば、耐熱性の向上を目的としてヒンダードフェノール類、メルカプトベンズイミダゾール類、アミン類、キノン類、リン化合物類の如き各種の酸化防止剤、銅害防止剤、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモンの如き各種の金属酸化物、ホウ酸亜鉛の如きホウ酸化合物、アセチレンブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック、ファーマスブラックの如きカーボンブラック、その他ステアリン酸の如き加工助剤、着色剤などの適宜な添

加剤を通常量配合することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、配合成分を混合することにより調製することができる。得られた組成物は、押出加工性が良好で、電子線照射等により架橋することができる。従って、例えば絶縁電線における絶縁層やジャケット層など、種々の物品の被覆材などとして用いることができる。

発明の効果

本発明によれば、水和金属酸化物を用いたので低煙性に優れる。またスチレン・オレフィン・スチレンブロック共重合体とエチレン系重合体を用いたので、ポリフェニレンエーテルの優れた諸特性を活かしつつ伸び、ないし屈曲性、耐有機溶剤性、押出加工性に優れ、かつ安定性に優れる組成物とすることができ、水和金属酸化物の高配合が可能で高度な難燃性を付与することができる。

実施例

実施例1~7、比較例1,2

第1表に示した割合で各成分をブラベンダーラストミル（東洋精機社製）により混練し、得ら

れた混合物をプレス成形して厚さ0.6mmのシートとし、そのシートの両面に電子線を照射して架橋処理した。照射量は15Mrad/片面である。

第1表

| | | 実 施 例 | | | | | | | 比較例 | |
|---------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 |
| PPE | *1 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| SEBS-1 | *2 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | 30 | - | - |
| SEBS-2 | *3 | - | - | - | - | - | 30 | - | - | - |
| EVA | *4 | 30 | - | - | - | - | - | - | 60 | - |
| EVAS | *5 | - | 30 | - | - | - | 30 | 30 | - | - |
| EMMA | *6 | - | - | 30 | - | - | - | - | - | 60 |
| EMMAS | *7 | - | - | - | 30 | - | - | - | - | - |
| EPDM/SI | *8 | - | - | - | - | 30 | - | - | - | - |
| Mg(OH) ₂ | *9 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | - | 150 | 150 |
| Mg(OH) ₂ | *10 | - | - | - | - | - | - | 150 | - | - |
| 架橋助剤 | *11 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 酸化防止剤 | *12 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

*1: ポリフェニレンエーテル

体とシリコーン重合体の複合体; 日本合成ゴム社製「JENIX S9TE146」

*9: 協和化学工業社製「キスマ5B」

*10: 旭硝子社製「T-22」

*11: 日本化成社製「TAIC」

*12: アデカアークス化学社製「MARK AO-60」

評価試験

実施例、比較例で得た架橋シートについて、引張強さ、伸び、酸素指数、難燃性、脆化温度、体積抵抗率を調べた。

結果を第2表に示した。

なお表中の難燃性において、Aは非常に良い、Bは良い、Cはやや不良を意味する。

*2: スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体; シェル化学社製「クレイトンG1650」

*3: スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体; シェル化学社製「クレイトンG1652」

*4: エチレン・酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量33%、MI: 1g/10分); 三井デュポンポリケミカル社製「EV-170」

*5: スチレングラフトエチレン・酢酸ビニル共重合体(スチレン含有量20%、酢酸ビニル含有量33%)

*6: エチレン・メチルメタクリル酸共重合体(メチルメタクリル酸含有量20%、MI: 3g/10分); 住友化学工業社製「アクリフトWH202」

*7: スチレングラフトエチレン・メチルメタクリル酸共重合体(スチレン含有量20%、メチルメタクリル酸含有量20%)

*8: エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合

第2表

| | 実 施 例 | | | | | | | 比較例 | |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 |
| 引張強さ (kg/md) | 1.10 | 1.40 | 1.31 | 1.44 | 1.23 | 1.35 | 1.30 | 0 | 0 |
| 伸 び (%) | 87 | 82 | 70 | 60 | 75 | 85 | 75 | 0 | 0 |
| 酸 素 指 数 | 28.9 | 32.5 | 29.4 | 28.9 | 40.4 | 32.0 | 32.4 | 33.8 | 30.2 |
| 難 燃 性 | A | A | A-B | A-B | A | A | A | B-C | C |
| 脆化温度(-10℃) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 体 積 抵 抗 率 (Ω・cm) | 10 ¹⁰ | 10 ¹² | 10 ¹² | 10 ¹² | 10 ¹² | 10 ¹² | 10 ¹² | 1 | 10 ¹⁰ |

第2表より、本発明の難燃性樹脂組成物からなる架橋シートは、引張強さ、伸び、耐低温脆性、体積抵抗率に優れ、酸素指数にかかわらず難燃性に優れていることがわかる。なお実施例1、5の架橋シートは-30℃においても脆化を示さなかった。

特許出願人

三菱電線工業株式会社

代 理 人

藤 本 勉

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-199256

(43)Date of publication of application : 30.08.1991

(51)Int.Cl.

G08L 71/12
G08K 3/22
G08K 3/22
G08L 23/04
G08L 23/04
G08L 53/02
G08L 53/02
G08L 53/02
G08L 71/12

(21)Application number : 01-344296

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 27.12.1989

(72)Inventor : FUJITA TOSHINORI
HIRATA TAKAHIKO

(54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition, composed of a styrene.olefin.styrene block copolymer, polyphenylene ether, ethylenic polymer and hydrated metal oxide and suitable as electric wire covering materials, etc., with low smoking properties and high flame retardance.

CONSTITUTION: A flame retardant resin composition obtained by blending (A) 100 pts.wt. styrene.olefin.styrene block copolymer having an olefinic rubber polymer as an intermediate block at preferably (10/90)-(50/50) weight ratio of the styrene block/olefin block and 50-80 Shore A hardness with (B) 10-900 pts.wt. polyphenylene ether, (C) 25-400 pts.wt. ethylenic polymer (e.g. styrene graft ethylene.vinyl acetate copolymer) and (D) a hydrated metal oxide, preferably magnesium hydroxide having the surface treated with a fatty acid such as stearic acid in an amount of 50-300 pts.wt. based on 100 pts.wt. aforementioned polymer components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office